

EP 13283 (1)

## EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

AG

Docket # 3442  
Inv. T. Kawase et al.  
SN: 08/843,124

PUBLICATION NUMBER : 60210599  
PUBLICATION DATE : 23-10-85

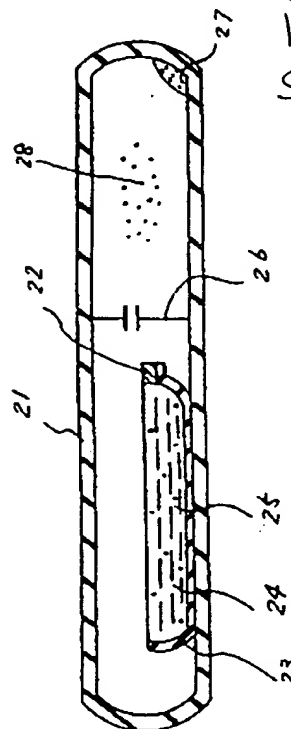
APPLICATION DATE : 03-04-84  
APPLICATION NUMBER : 59066297

APPLICANT : NEC CORP;

INVENTOR : TSUJI TSUTOMU;

INT.CL. : C30B 31/04 H01L 21/02 H01L 21/208

TITLE : METHOD FOR GROWING  
SEMICONDUCTING GAAS CRYSTAL



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a GaAs ingot crystal having a uniform C concn. over the whole crystal by doping a composition consisting of Ga, As and a very small amount of C with a controlled amount of oxygen and by crystallizing a GaAs ingot.  
CONSTITUTION: A reaction tube 21 is heated to  $\geq 1,250^{\circ}\text{C}$  so as to melt Ga-As melt 24 and powdery C25 filled into a boat 23, and As vapor is generated by heating powdery As 27 to  $610^{\circ}\text{C}$ . The temp. of the melt 24 is then reduced to  $1,050\sim 1,200^{\circ}\text{C}$  from the side of a seed crystal 22 to grown GaAs ingot crystal little by little. This ingot crystal has  $\geq 4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  specific resistance and contains  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  Si,  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  C and  $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  oxygen as impurities. Even when similar conditions during ion implantation are applied to all of crystal substrates obtd. by slicing the ingot crystal, ion implanted layers having the same free electron concn. can be formed with high reproducibility.

COPYRIGHT: (C) JPO

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>C 30 B 31/04  
H 01 L 21/02  
21/208

識別記号

庁内整理番号

6542-4G  
7168-5F  
7739-5F

⑬ 公開 昭和60年(1985)10月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 半絶縁性GaAs結晶の成長方法

⑮ 特 願 昭59-66297

⑯ 出 願 昭59(1984)4月3日

⑰ 発 明 者 辻 力 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑱ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
⑲ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

## 1. 発明の名称

半絶縁性GaAs結晶の成長方法

## 2. 特許請求の範囲

GaAs インゴット結晶の成長に際して、Ga、As 及び微量のじからなる融成物に制御された量の酸素をドーピングしてGaAs インゴット結晶を成長させることを特徴とする半絶縁性GaAs 結晶の成長方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は半絶縁性GaAs インゴット結晶の成長方法に関するものである。

(従来技術)

半絶縁性GaAs インゴット結晶は、GaAs 電界トランジスタ、GaAs 電圧回路、さらには光電子素子回路などの結晶基板として使われる。こ

れらの半導体装置において、半絶縁性GaAs 結晶基板は能動素子、受動素子、配線金属などを絶縁分離する役割を果たしている。このために半絶縁性GaAs 結晶に要求されている比抵抗は $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上とされている。

不純物を意図的に添加せずに成長したGaAs インゴット結晶では、結晶を成長させる際に用いる石英のつばや、GaAs の原料であるGa やAs などから混入するSi やS などの不純物による汚染は避けられなく、これらの不純物は少なくとも $10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上、多い場合には $10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度含まれている。これらSi やS はGaAs結晶において浅いドナー不純物単位を形成するために、低抵抗のN形GaAs 結晶しかできない。

そこで、従来は前記のSi やS などによる浅いドナー単位を補償して高抵抗にすべく、GaAs インゴット結晶の成長に際して、深いアクセプタ単位の形成するCr を意図的に添加していた。このときのCr 添加量はCr による補償中心の密度がSi やS などで生じた浅いドナー単位密度以上になる

ようにする必要があった。このCrの添加量は、Crの偏析係数が $6 \times 10^{-4}$ と極めて小さいので、シード側ほどCr濃度が低くなることを考慮して決める必要があり、適量は適量のCrを添加していた。

#### (従来技術の問題)

しかしながら、このような極めて小さな偏析係数を有するCrを添加して浅いドナー半位を制御する方法には、次の問題があった。すなわち、インゴット結晶から切り出したUaAs結晶基板では、その切り出し位置によってCr濃度が異なることである。別な現象を見るとCrの過剰な濃度がUaAs結晶基板ごと異なることは避けられなかった。従って、このような結晶基板のすべてで同一の自由電子濃度を得るためには、例えば、Siのイオン注入を行なう際に、Crの過剰の程度に応じて注入条件を設定しなければならない煩わしさがあった。

#### (発明の目的)

本発明の目的は、上記の問題を解消すること

より、インゴット結晶から切り出した結晶基板のすべてに、不純物のイオン注入条件として同一の注入条件を適用しても同一の自由電子濃度を再現性良く得ることのできる半導体結晶UaAs結晶の成長方法を提供することにある。

#### (発明の構成)

本発明の半導体結晶UaAs結晶の成長方法は、UaAsインゴット結晶の成長に際して、Ua, As及び微量のSiからなる融成物に、制御された量の酸素をドーピングしてGaAsインゴット結晶を成長させることから構成される。

#### (本発明の原理)

次に、本発明の目的たる自由電子濃度の制御の方法とその原理について説明する。

前記のSi, Sなどの浅いドナー不純物による半位を $N_D$ 、意図的にドーピングしたCによる深いアクセプタ不純物、酸素による浅いドナー不純物による半位濃度をそれぞれ $N_A, N_{OO}$ とし、さらに動作層を形成すべくドーピングした $S_n$ などによるドナ半位濃度を $N_D'$ すると、形成された動作層の電子濃

度 $n$ は $N_{OO}$ とは異なり、

$$n = N_D' - (N_A - N_D) \quad \dots\dots (1)$$

で表わされる。現在の結晶成長技術では $N_D$ を $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 以下に抑えることができ、この $N_D$ の大きさは $N_D'$ の $1 \sim 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ に比べると無視できるから(1)式は

$$n = N_D' - N_A \quad \dots\dots (2)$$

と表現してもさしつかえない。

(2)式からわかることは $n$ を制御するには $N_A$ を制御する、すなわち浅いアクセプタのCの濃度を制御するといふことである。C以外にMg, U, Fe, Mnなども考えられるが、GaAsに対する偏析係数はCが0.8で1に最も近い。従ってCにはCrなどとは違ってインゴット結晶の成長方向に対して均一に取り込まれる特長がある。

次に、C濃度の制御性について述べる。Cの融点は無圧で3000℃以上で、UaAsの融成物中には溶解度、かつ、融成物中に溶け込む量の制御が現実には困難であった。しかし、UaAs結晶中に取り込まれるCの濃度が酸素の量によって制御さ

れるという発見に基づいて前記の問題であるC濃度の制御性の低さを解決できることがわかった。このことを第1図(a), (b)を用いて説明する。第1図(a)は融成物中の酸素のモル比を横軸に、結晶中に取り込まれた酸素の濃度を縦軸に示したもので、第1図(b)はUaAs結晶に取り込まれた酸素の濃度に対応してUaAs結晶に取り込まれたCの濃度を示す結果である。第1図(a), (b)から、UaAs結晶中のCの濃度は、融成物中の酸素のモル比で制御されることがわかった。

#### (実施例)

次に、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

第2図は本発明の実施例に用いられる成長炉の要部を示す断面図である。この成長炉は、石英製の反応管21の一方の端に、種結晶22とAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むUa, Asの融成物24と、微量の粉末C 25を入れた熱合成法窒化ガロン製のポート23を配し、放散バリア26をへだてて反応管21の他方の端に粉末As 27を置いたポート成長法のかで

精成される。粉末C 25の量はGa,Asの融成物に対し150wt. ppm程度以上、粉末As 27の量は融成物中Asの平衡蒸気圧が保持できる程度の量であれば良い。なお、 $As_2O_3$ として添加した酸素の量は、本実施例ではモル比で $1.85 \times 10^{-5}$ である。

まず、ボート23に入れたGa,Asの融成物24と粉末C 25が溶融するように1250℃以上に反応管21を加熱し、さらに粉末As 27を610℃に加熱して、As蒸気28を発生させる。次に、融成物の温度を単結晶22側から1050~1200℃に下げてGaAsインゴット結晶を少しずつ成長させる。

このようにして成長したGaAsのインゴット結晶は、比抵抗が $4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上もあり、不純物濃度としてはSiが $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、Cが $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、酸素が $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。また1に近いCの固析係数を反映してCの濃度はインゴット結晶の成長方向に均一に分布していた。

その結果、本実施例によるGaAsインゴット結

晶から切り出した結晶基板のすべてに対して、同一のイオン注入条件を適用してもすべて同じ自由電子濃度をもったイオン注入層を再現性良く得ることができた。

なお、本発明における初期された量の酸素のドーピング方法としては、実施例で述べた $As_2O_3$ を用いる方法の他に、酸素を直接に反応管内に導入する方法、あるいは $Ga_2O_3$ を用いる方法などがあるが、酸素のドーピング方法によって本発明が制約されることはない。また、実施例で用いたボート成長法のみならず引き上げ法に対しても本発明が適用できることはいうまでもない。

#### (発明の効果)

以上、詳細説明したとおり、本発明によれば、Ga,As及び低量のCからなる融成物中に、初期された量の酸素をドーピングしてGaAsインゴット結晶を成長させることにより、インゴット結晶全体にわたりC濃度が均一であるGaAsインゴット結晶が得られるので、インゴット結晶から切り出した結晶基板のすべてに、不純物のイオン注入条件

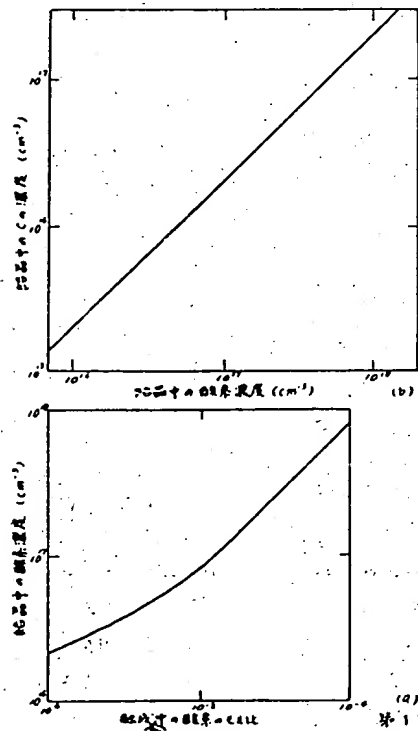
として同一の注入条件を適用しても同一の自由電子濃度を再現性良く得ることのできる半導体GaAs結晶の成長方法が得られる。

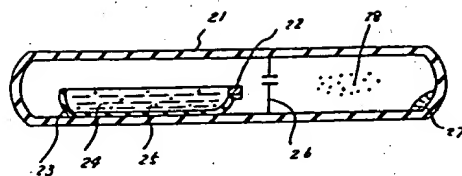
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(a),(b)は本発明における成長制御方法の原理を説明するための特性図、第2図は本発明の一実施例に用いられる成長炉の要部を示す断面図である。

21……反応管、22……単結晶、23……ボート、24…… $As_2O_3$ を含むGa,Asの融成物、25……粉末C、26……加熱バリア、27……粉末As、28……As蒸気。

代理人 弁理士 内 藤 啓





第 2 圖

2155